

# Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Siliconfilmen für Anwendungen in der Mikroelektronik

Die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Geräte und Bauteile erfordert auch neue Technologien beim *Packaging* von Chips. Durch den Einsatz von Siliconschichten können Chip und Leiterplatte entkoppelt werden, sodass Probleme bei der Temperaturbeanspruchung der Bauteile vermieden werden können. Bei *Packages* mit derartigen Siliconschichten haften allerdings andere Polymere auf den Siliconoberflächen nur sehr schlecht oder gar nicht.

Das Ziel der Arbeiten war es, eine Verbesserung der Haftung zwischen Silicon und Epoxidharzen durch Erzeugung reaktiver funktioneller Gruppen an der Siliconoberfläche zu erreichen. Dazu wurden Oberflächenmodifizierungen der Siliconschichten durch Niederdruckplasmabehandlungen und anschließende chemische Modifizierung durchgeführt.

Um den Effekt der Oberflächenmodifizierung zu optimieren, wurden die Siliconoberflächen vor und nach der Modifizierung mit verschiedenen Messmethoden charakterisiert (z.B. Kontaktwinkel, Elektrokinetik, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) und die Haftung gegenüber Epoxidharzen ohne und mit Stressbelastung mittels eines *Pull-off-Tests* quantifiziert.

Während Argonplasmen zu keiner Verbesserung führten, konnten mit  $\text{NH}_3$ -Plasmen und mit Sauerstoffplasmen gute Erfolge erzielt werden. Allerdings wurde nach der Sauerstoffplasmabehandlung aufgrund des bekannten *Hydrophobic-Recovery*-Effekts [1] keine zeitliche Stabilität erreicht, was sich in einem starken Wiederanstiegen der Kontaktwinkel nach kurzer Zeit zeigte (Abb. 1). Bei der  $\text{NH}_3$ -Plasmabehandlung war die zeitliche Stabilität zwar besser, es entstand aber eine mechanisch instabile Schicht (*weak boundary layer*), die durch elektrokinetische Messungen nachgewiesen wurde (Abb. 2). Nach einer anschließenden chemischen Modifizierung mit Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) wurde dieser Effekt nicht mehr beobachtet (Abb. 2) und auch die Kontaktwinkel bleiben auf einem niedrigen Niveau zeitlich stabil (Abb. 1). *Pull-off-Tests* bewiesen eine gute Haftung nach den verschiedenen Modifizierungen.

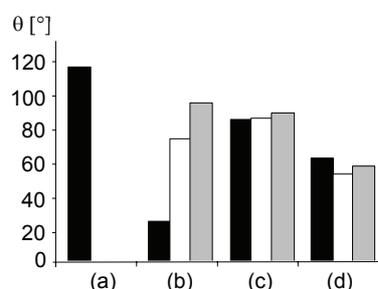


Abb. 1

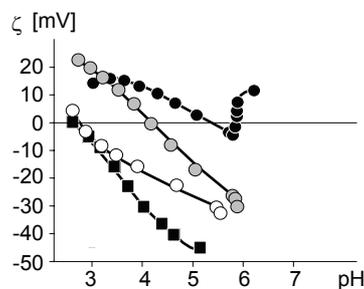


Abb. 2

## Keywords

poly(dimethyl siloxane)  
low pressure plasma  
chemical modification  
adhesion  
contact angle  
zeta potential measurements  
hydrophobic recovery  
weak boundary layer

## Bearbeiter

K. Grundke  
V. Albrecht  
J. Roth  
M. Nitschke  
S. Zschoche  
C. Bellmann  
F. Simon  
S. Michel

## Förderer

Das Vorhaben wurde im Rahmen der Technologieentwicklung mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (ERFE) und mit Mitteln des Freistaates Sachsens gefördert.

## Kooperation

Qimonda Dresden GmbH & Co. OHG  
Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH  
M.-A. Schneider

## Abb. 1:

Wasser-Fortschreitwinkel  $\theta$  der unbehandelten (a) und verschiedenen modifizierten Siliconoberflächen in Abhängigkeit der Zeit: ■ sofort gemessen; □ nach 1 d gemessen; ▒ nach 7 d gemessen.

(a) unbehandelte Siliconoberfläche, (b) Siliconoberfläche nach  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung (600 W, 15 s); (c) Siliconoberfläche nach  $\text{NH}_3$ -Plasmabehandlung (7 W, 600 s); (d) Siliconoberfläche nach  $\text{NH}_3$ -Plasmabehandlung (7 W, 600 s) und Applikation von Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid)

## Abb. 2:

Zetapotential ( $\zeta$ ) der unbehandelten (○) und verschiedenen modifizierten Siliconoberflächen: ■ nach  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung (600 W, 15 s); ● nach  $\text{NH}_3$ -Plasmabehandlung (7 W, 600 s) mit „Abspüleffekt“; ○ nach  $\text{NH}_3$ -Plasmabehandlung (7 W, 600 s) und Applikation von Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid)

[1] M.J. Owen, P.J. Smith: Technol., 8 (1994), S. 1063-1075

## Environmental probing by thermo-responsive polymer layers with nanocrystals

### Keywords

fluorescence  
sensors  
polymer films  
nanocrystals

### Bearbeiter

L. Ionov  
A. Synytska  
M. Stamm

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

Dr. S. Diez,  
Max-Planck-Institut für molekulare  
Zellbiologie und Gentechnik,  
Dresden  
Dr. A. Rogach,  
Ludwig-Maximilian-Universität  
München

The development of chemical and biological sensors is of growing interest for many analytical applications, including the monitoring of environmental and industrial processes, the quality control of nutrition and water, as well as for medical and security purposes. In recent sensor approaches, the change of fluorescence of organic dyes or inorganic nanoparticles in different environments has been widely used to detect various ions and chemical substances. In most of the cases, the environmental changes lead to quenching of the fluorescence or to a shift of the emission spectrum due to energy transfer.

Here, we report a novel approach for the design of environmental sensors based on fluorescence interference contrast (FLIC) of semiconductor nanocrystals near a reflecting silicon surface (see Fig. 1). FLIC arises from the interference between light that is directly emitted (or absorbed) by a nanoparticle and the light that is reflected by the mirror surface. Consequently, the intensity of the detected fluorescence light becomes a periodic function of the nanoparticle distance from the surface. The period of which is determined by the wavelength of light and the refractive index of the surrounding medium.

Fluorescent nanoparticles located in close proximity to the mirror surface will appear dark, while particles about a quarter-wavelength away will appear with maximum brightness. Inserting a polymer layer, whose thickness depends on the environmental conditions (temperature), provides a simple and cheap strategy for the design of a sensor (Fig. 1) [1].

Indeed, we demonstrated that intensity of fluorescence of nanocrystals-poly(N-isopropylacrylamide) composite surfaces immersed in water changes with temperature (Fig. 2).

Abb. 1:

*Scheme of the polymeric sensor. Fluorescent nanocrystals are adsorbed on a stimuli-responsive polymer layer which was previously grafted onto a reflecting substrate. The nanocrystal-surface distance depends on the conformation of the polymer chains. The change in height is then reported by a variation in the detected fluorescence intensity.*

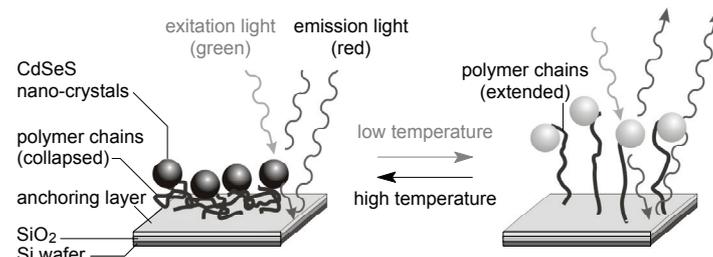
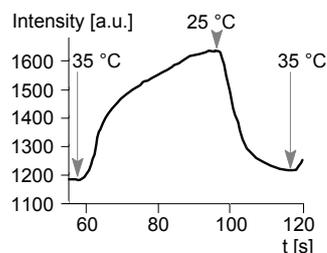


Abb. 2:

*Temperature dependence of fluorescence intensity of CdSeS nanocrystals ( $d = 4.8$  nm) adsorbed onto poly(N-isopropylacrylamide) layer ( $h = 6$  nm) grafted onto silicon chip with native silicon oxide layer ( $h = 1.6$  nm).*

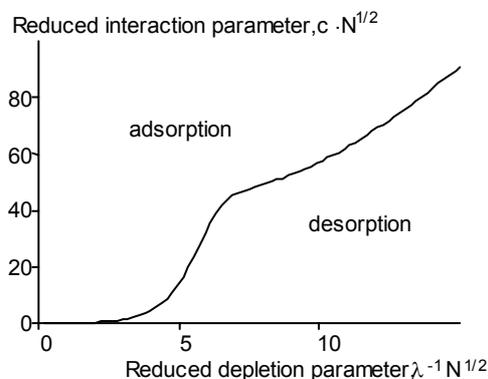


[1] L. Ionov, S. Sapra, A. Synytska, A.L. Rogach, M. Stamm, S. Diez: Adv. Mat. 18 (2006), p. 1453

## Mixed brushes as selective self-adopting patterns that enhance polymer adsorption: Theoretical study

Selective mixed brushes [1, 2], the self-adopting materials that reversibly change their morphology in response to altering external conditions, can provide an excellent tool for enhancing the adsorption of polymers from the semi-dilute solution. By making use of the developed self-consistent field theory we performed a comparative calculation of the surface excesses of selected homo- and co-polymers adsorbed on the binary mixed brush for the three different morphologies (gradient, 'ripple' and random) of this brush. The interplay between the depletion effect caused by the loss of the polymer entropy in the interior of the brush and binding interaction between the polymer and the brush is shown to lead to a rich adsorption-desorption behavior. An illustrative example of the result of the outlined calculation, the adsorption-desorption diagram that describes a tiny counterbalance between the above enthalpic and entropic contributions, is shown below. The solid line in this figure represents the exact balance between the effects of the polymer density depletion in the interior of the brush and binding interactions between the polymers and the brush surface. The area below (above) the solid curve describes the situation of adsorption (desorption) where the above effect of depletion (binding) dominates. Surface excess of the adsorbed polymers was calculated as a function of the ratio of the gyration radius  $R_G$  to the size  $a$  of patterns formed in the top layer of the above brush morphologies. This calculation performed for several values of the excluded volume parameter  $v$  and the degree of polymerization  $N$  made it possible to compare the adsorption effects produced by the gradient, ripple and random morphologies of the mixed brush. Analysis of the obtained results leads to the following conclusions:

- The smaller  $R_G/a$  the stronger (weaker) the adsorption of polymers onto the ripple (random) morphology.
- Adsorption onto the 'ripple' morphology is stronger than that onto the equivalent gradient brush at any ratios  $R_G/a$ . The effect of the excluded volume reduces the adsorption of polymers onto the mixed brush in all the cases studied.



### Keywords

mixed brush  
polymer adsorption  
adsorption-desorption diagram  
depletion effect

### Bearbeiter

A. Chervanyov  
G. Heinrich

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Sonderforschungsbereich 287

*Adsorption-desorption phase diagram. The following values of parameters are used in calculation:  $v\rho_b N = 0.3$ ,  $a/R_G = 0.1$ ,  $N = 100$ . Here,  $\rho_b$  is the bulk density,  $N$  the degree of polymerization,  $v$  the excluded volume parameter,  $c$  the Flory-Huggins parameter that describes the strength of the interaction between the polymers and the brush species, and  $\lambda$  is the grafting density-dependent parameter that describes the depletion effect in the interior of the mixed brush*

[1] S. Minko, M. Müller, D. Usov, A. Scholl, C. Froeck, M. Stamm: Phys. Rev. Lett. 88 (2002), p. 035502-035506

[2] I. Luzinov, S. Minko, V.V. Tsukruk: Prog. Polym. Sci. 29 (2004), p. 635-698

# Schmelzspinnen von Fäden aus Poly(3-hydroxybuttersäure) für Anwendungen im Tissue Engineering unter Verwendung von $\alpha$ -Cyclodextrin/ Polymer-Komplexen als Nukleierungsmittel

## Keywords

biofibers  
 $\alpha$ -cyclodextrin  
nucleation  
poly(3-hydroxybutyrate)

## Bearbeiter

R. Vogel  
B. Tändler  
H. Brünig  
L. Häussler  
D. Jehnichen  
L. Peitzsch

Biotechnologisch hergestellte Poly(3-hydroxybuttersäure) (PHB) ist aufgrund ihres bakteriologischen Ursprungs in äußerst reiner Form ohne Katalysatorreste als stereoregulärer, optisch aktiver, isotaktischer Polyester herstellbar. Unter diesen Gesichtspunkten ist die PHB für medizinische Anwendungen von besonderem Interesse.

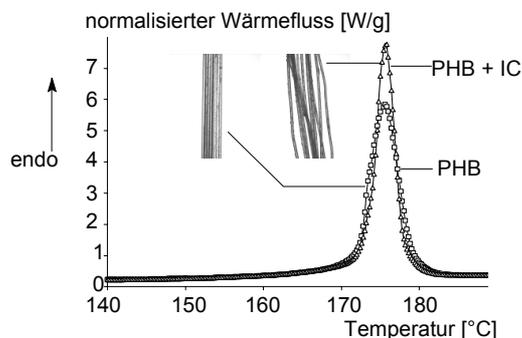
Nachteile der PHB, wie unzureichende textilphysikalische Eigenschaften der Filamente, das niedrige Festigkeits- und Dehnungsniveau und besonders die Sprödigkeit, konnten durch vorhergehende Arbeiten im IPF eliminiert werden. Es wurde ein einstufiger Spinnstreckprozess für die Herstellung von PHB-Fäden entwickelt, dessen Spinn- und Streckbedingungen die Ausbildung der spannungsinduzierten Kristallisation ermöglichten [1].

Bei der Herstellung größerer Mengen an PHB-Filamenten zeigen sich jedoch erhebliche Probleme bei der textilen Weiterverarbeitung. Die Einzellagen der Filamente auf der Spule verkleben und lassen sich nur teilweise wieder abwickeln. Ursache ist die sehr niedrige Dichte an Kristallisationskeimen. Die PHB kristallisiert bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen; anschließend erfolgt eine sekundäre Kristallisation. Der Kristallisationsgrad steigt logarithmisch mit der Lagerzeit. Die intermolekulare Diffusion der PHB-Moleküle aus den noch vorhandenen amorphen Anteilen führt zum Verkleben der Fäden.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kristallisation der Poly(3-hydroxybuttersäure) in Verbindung mit der spannungsinduzierten Kristallisation, wie sie bei der starken Verstreckung während der Abkühlung beim Schmelzspinnen auftritt, durch Nukleierung mit einem  $\alpha$ -Cyclodextrin/Poly(3-hydroxybuttersäure)-Komplex erheblich verbessert werden kann [2].

Die so gesponnenen Fäden zeigten keine Nachkristallisation und die Multifilamente lassen sich in Einzelfilamente trennen. Durch Beseitigung der Verklebungen ist die textile Weiterverarbeitung problemlos möglich. Zur Erzielung dieses Effektes sind lediglich 0,002 Ma.-%  $\alpha$ -Cyclodextrin notwendig.

DSC-Scans (1. Heizen) von nicht-nukleierten ( $\square$ , PHB) und nukleierten ( $\triangle$ , PHB + IC) schmelzgesponnenen PHB-Fäden

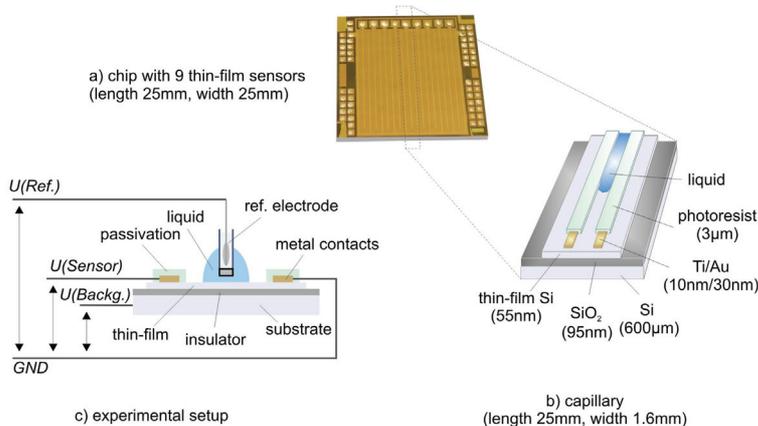


- [1] G. Schmack, D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler: J. Polym. Sci. Part B.: Polym. Physics 38 (2000), S. 2841-2850  
[2] R. Vogel, B. Tändler, L. Häussler, D. Jehnichen, H. Brünig: Macromol. Biosci. 6 (2006), S. 730-736

# Liquid transport detection using FET devices

Observation and monitoring liquid transport and transport in liquids is a major task for lab on a chip applications and research. Up to now mainly optical techniques like video or fluorescence microscopy are used to observe flow. High spatial resolution in the micrometer regime is achieved with these techniques only when the area under investigation is comparatively small and when marker molecules or substances are used which may influence the liquid or the objects in the liquid. We use a novel thin film field effect transistor (FET) device based on silicon-on-insulator (SOI) substrates [1] as planar sensors for detection of liquid transport in capillaries to overcome drawbacks of optical observation techniques (see Fig.). In addition chemical composition analysis capabilities are provided by ion selective FET [2].

The thin film conductivity of the developed FET sensor is a function of the dielectric constant of the surrounding medium and the surface charge. In this way the presence of a liquid and its properties can be detected. Based on a newly developed theoretical model for field-effect liquid movement detection, capillary filling speed and level in micro-channels can be determined. Furthermore chemical composition analysis capabilities of ion selective FET are demonstrated by detecting changes of  $\Delta\text{pH} = 0.2$  in the range of  $\text{pH} = 2$  to 10 and KCl concentration changes from  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  to 0 in  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  phosphate buffered saline solution. As a unique feature provided by the use of silicon-on-insulator substrates the sensitivity of the devices can be tuned by using the substrate as an additional so-called backgate.  $\mu\text{m}$  to  $\text{mm}$ -scale devices are fabricated by using UV-circuit board lithography combined with wet chemical etching to pattern the 55 nm thick top silicon layer and by thermal metal evaporation to deposit metal contact pads as source and drain of the FET. The metal contacts are insulated from the electrolyte to prevent leakage currents. Afterwards the sensors are integrated into the micro-fluidic cell and placed in an electrically shielded non-transparent metal housing with special probe heads developed together with the Research Technology Department.



## Keywords

micro- and nanofluidics  
electrochemical sensing  
field effect transistor

## Bearbeiter

P. Truman  
P. Uhlmann  
M. Stamm

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Schwerpunktprogramm 1164 „Nano und Mikrofluidik“

## Kooperation

Prof. Dr. J. W. Barthel,  
Technische Universität Dresden,  
Institut für Halbleiter und System-  
technik  
Dr. P. Müller-Buschbaum,  
Technische Universität München,  
Physikdepartment E13  
Dr. F. Varnik, Prof. Dr. D. Raabe,  
Max-Planck-Institut für Eisen-  
forschung, Düsseldorf

## The novel thin film FET sensor.

- (a) Image of a sensor chip with nine integrated thin film transistor sensing elements
- (b) Scheme of one sensing element
- (c) Cross-sectional view of a sensing element with schematics of functional parts and electrical connections

[1] P. Truman, P. Uhlmann, M. Stamm: Lab Chip 6 (2006), p. 1220-1228

[2] P. Bergveld: Sens. Actuators B88 (2003), p. 1-20

## Immunreaktionen an Polymeroberflächen mit OH-Funktionalitäten

### Keywords

hemocompatibility  
complement activation  
granulocyte adhesion

### Bearbeiter

S. Talkenberger  
C. Sperling  
M. Maitz  
C. Werner

### Förderer

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

T. Groth,  
Martin-Luther-Universität Halle-  
Wittenberg

### Abb. 1:

Komplementaktivierung,  
Leukozytenaktivierung und  
-adhäsion nach *in vitro* Inkubation  
von Modelloberflächen mit  
humanem Vollblut

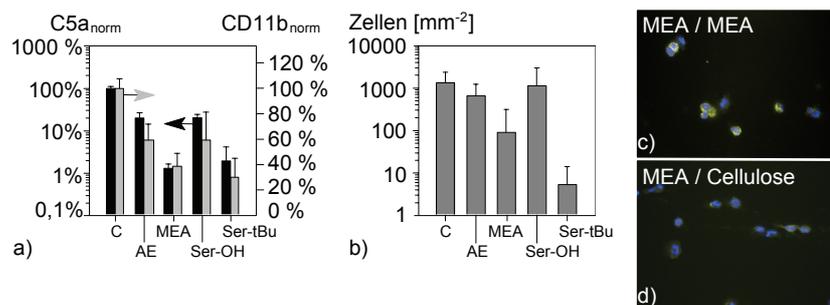
a) Bildung von Komplement-  
fragment C5a und Exprimierung  
von CD11b auf Granulozyten (Die  
Werte für C5a und CD11b wurden  
auf Cellulose normiert.)

b) Adhäsion von Leukozyten an den  
Oberflächen (mikroskopische  
Analyse der Zellkerne nach DAPI  
Färbung)

c) Zelladhäsion an MEA bei  
Inkubation von zwei gleichen  
Oberflächen (keine Komplement-  
aktivierung, keine Exprimierung von  
CD11b) bzw. d) bei Inkubation von  
je einer Probe mit Cellulose und  
MEA in einer Inkubationskammer  
(Aktivierung von Komplement im  
Blut, Exprimierung von CD11b an  
den Leukozyten)

Der Einsatz von Biomaterialien im Blutkontakt, z.B. bei der Hämodialyse, kann durch Immunreaktionen des Blutes an der Oberfläche beeinträchtigt werden. Für diese Reaktion können Oberflächen mit nukleophilen Hydroxyl- oder Aminogruppen verantwortlich sein. Die Komplementaktivierung als Teil des Immunsystems und der Zusammenhang mit Leukozyten (LZ)-Adhäsion und -Aktivierung wurden an funktionalisierten Oberflächen untersucht [1, 2]. Dabei wurden strukturell ähnliche Moleküle mit Hydroxyl- oder Ethergruppe kovalent an PE-MA (auf SiO<sub>2</sub>-Substraten) gebunden. Neben Aminoethanol (AE) und Methoxyethylamin (MEA) wurden dazu Serinderivate (Ser-OH und Ser-tBu mit tertiärer Butylestergruppe) und als Referenz Cellulose (C) eingesetzt. Cellulose zeichnet sich durch eine besonders hohe Dichte der OH-Gruppen aus.

Die durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Komplementfragment C3 und der OH-Gruppe der Oberfläche ausgelöste Komplementaktivierung wurde *in vitro* unter Verwendung von humanem Vollblut untersucht. Die Spaltung von C3 führt zur Aktivierung der LZ (Granulozyten, Monozyten) durch die Anaphylatoxine C3a und C5a, was durchflusszytometrisch durch die verstärkte Exprimierung des Transmembranglycoproteins CD11b nachgewiesen werden konnte (Abb. 1a). Es wurde eine verstärkte Adhäsion von LZ in Abhängigkeit von der Komplementaktivierung beobachtet (Abb. 1b). Durch die Kombination zweier verschiedener Oberflächen in einer Inkubationskammer konnte der Einfluss von Zell- bzw. Komplementaktivierung auf die Adhäsion der LZ erfasst werden.



Es zeigte sich, dass die LZ nicht stärker adhären, wenn sie durch die Anwesenheit von (gelöstem) C5a aktiviert werden (Abb. 1d). Eine verstärkte Adhäsion infolge von OH-Oberflächengruppen konnte nur an den Oberflächen beobachtet werden, an denen eine komplementvermittelte Adhäsion an C3b über den Komplementrezeptor CR1 möglich war.

[1] S. Talkenberger: Untersuchung von Leukozytenadhäsion und Komplementaktivierung an Oberflächen mit variabler Hydroxylgruppendifferenz. – Diplomarbeit Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2006)

[2] C. Sperling, M. Maitz, S. Talkenberger, M. Gouzy, T. Groth, C. Werner: In vitro blood reactivity to hydroxylated and non-hydroxylated polymer surfaces. – Biomaterials (2007), eingereicht

## Blutstammzellen in biofunktionalisierten Mikrokavitäten

Eine neue Anforderung an Biomaterialien ist die Beeinflussung der Differenzierung und Proliferation von hämatopoietischen Stammzellen (HSC) *in vitro* durch physikalische und molekulare Signale unter Imitation der Stammzellnische im Knochenmark. Dazu wurden die Komponenten der extrazellulären Matrix (ECM) Fibronectin und Heparin kovalent über dünne Schichten von Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) an Modellsubstrate aus Silicon gekoppelt. Die Siliconsubstrate wiesen geometrisch definierte Mikrokavitäten mit einer Tiefe von 10 µm und Durchmessern von 10 µm bis 80 µm auf.

Das Differenzierungsverhalten der HSC auf den strukturierten Oberflächen wurde anhand der Stammzellmarker CD34 und CD133 mittels Zytometrie und Immunfluoreszenz untersucht. Zwischen den beiden Matrixbeschichtungen waren deutliche Unterschiede in dem Expressionsmuster der Stammzellmarker zu erkennen. Verglichen mit HSC, die auf Fibronectin-beschichteten Oberflächen kultiviert wurden, exprimierten auf heparinisierten Substraten etwa doppelt so viele HSC CD34, jedoch kaum CD133. In *in situ* Mikroskopieexperimenten über mehrere Stunden zeigten die Zellen auf beiden Matrixschichten eine Präferenz für die Mikrokavitäten. Basierend auf diesen Resultaten soll in sich anschließenden Experimenten der Prozess der Zellteilung und Differenzierung direkt in den Mikrokavitäten verfolgt werden.

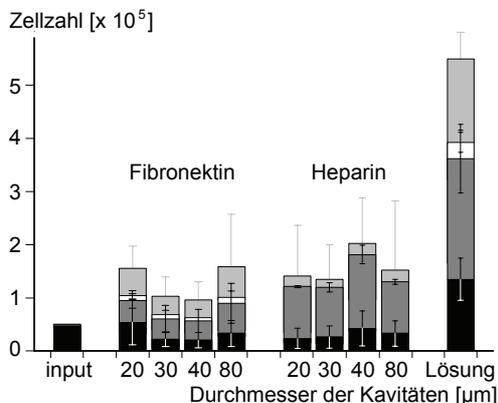


Abb. 1

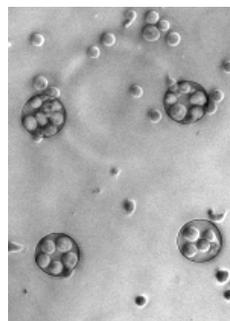


Abb. 2

### Keywords

hematopoietic stem cells (HSC)  
extracellular matrix  
stem cell niche  
homing  
proliferation  
differentiation

### Bearbeiter

I. Kurth  
K. Franke  
T. Pompe  
C. Werner

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

Prof. M. Bornhäuser  
Technische Universität Dresden,  
Medizinische Fakultät

Abb. 1:

Zellzahl nach sieben Tagen mit den Stammzellmarkern CD34 und CD133 in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschichtung und der Größe der Mikrokavitäten  
total, CD133+, CD34+ und CD34+/133+

Abb. 2:

Stammzellen während der *in situ* Mikroskopie in Mikrokavitäten mit 40 µm Durchmesser

[1] K. Franke, T. Pompe, M. Bornhäuser, C. Werner: Biomaterials 28 (2007), S. 836-843

[2] R. Schofield: Blood Cells 4 (1978), S. 7-25

# Non-contact printing of proteins on reactive polymer surfaces – a novel route towards structured and graded cell culture carriers

## Keywords

non-contact printing  
endothelial cells  
extra cellular matrix

## Bearbeiter

M. Herklotz  
M. Melamed  
C. Trautmann  
M. Nitschke  
C. Werner

## Kooperation

F.U. Gast, F. Howitz,  
GeSiM mbH, Großerkmannsdorf,

The interaction of cells with biomaterials depends on adsorbed proteins that support cell adhesion to these materials. For that reason it is often necessary to functionalize surfaces of materials with specific proteins [1]. An extension of this approach consists of the generation of lateral microstructures of various proteins in different concentrations and combinations. This allows a direct comparison of the influence of different proteins and substrate parameters on the behaviour of cells.

A commercial non-contact micro dosage system (*Nano-Plotter*<sup>TM</sup> [2]) dispensing droplets by piezo-electrically actuated micropipettes was adapted and utilized as a versatile and fast tool for bio-molecular surface structuring. Advantages of the technique include the homogeneous and reproducible topology of the dispensed spots, high flexibility with respect to spot patterns and the option to mix different solutions in the same micro-spot without risk of cross contamination.

Fibronectin and collagen IV, two major proteins of the extra cellular matrix, were plotted onto reactive poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) films (PEMA). Endothelial cells were cultivated on top of these surfaces to investigate the bio-functionality of the printed protein patterns.

Fig. 1:

Fibronectin spots, covalently bound to PEMA; fibronectin concentration was adjusted to  $20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ;  
a) Fibronectin spots were plotted in a dry atmosphere  
b) Fibronectin spots were plotted in relative humidity of 80 %

Fig. 2:

Endothelial cells grown on top of collagen type IV spots ( $20 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) for up to one day; the ring indicates the spot area

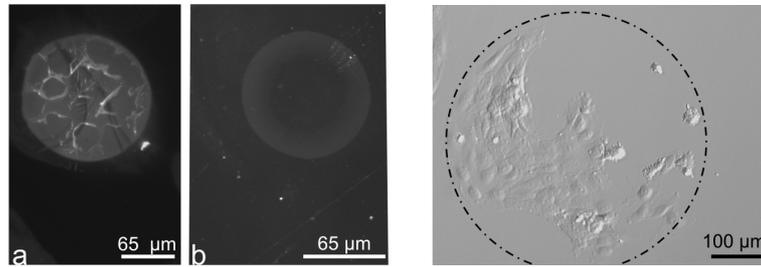


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 shows fibronectin spots plotted with the *Nano-Plotter* technique and Fig. 2 demonstrates the functionality of the printed proteins to mediate the adhesion of endothelial cells.

The partial denaturation of the deposited proteins (Fig. 1a) due to the temporary drying of the droplet between the plotting process and the subsequent immersion into a liquid was identified as a major limitation of the approach. To address that problem the plotting procedure was performed in environments with elevated humidity (Fig. 1b). The obtained results prove the feasibility of this strategy.

[1] T. Pompe, M. Markowski, C. Werner: *Tissue Eng.* 10 (2004), p. 841-848

[2] S. Howitz: *Bio Methods* 10 (1999), p. 31-73

[3] M. Herklotz, M. Melamed, C. Trautmann, M. Nitschke, T. Pompe, F.U. Gast, U. Howitz, C. Werner: Non-contact printing of proteins on reactive polymer surfaces – a novel route towards structured and graded cell culture carriers.– *Microfluidics and Nanofluidics* (2007), in press

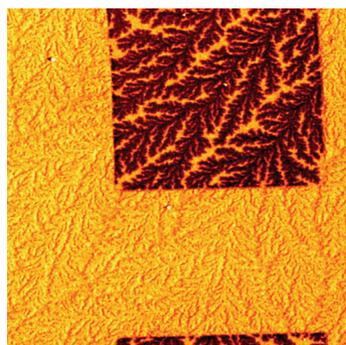
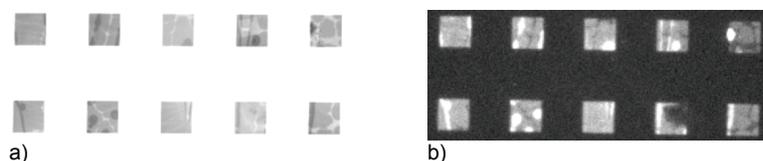
## Micropatterned poly(ethylene oxide) (PEO) lamella as bioactive surfaces

Poly(ethylene oxide) (PEO) is a water soluble crystallisable polymer that is commonly used as bioactive surface coating due to its protein rejection. Ultrathin films of the material which are easily prepared by dip-coating are initially amorphous and undergo a self-organisation process on the surface which finally results in highly branched single or multi-lamella morphologies.

Using phase segregation between crystallisable PEO stems and amino end-groups and surface grafting by electron beam irradiation we were able to prepare

- water stable
- micro- or nanostructured, and
- chemically surface active

PEO surfaces. Fig. 1a (SEM) shows the typical morphology of crystalline short chain ( $M_w = 1500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) amino terminated PEO lamella after electron beam lithography and after solution of non-attached PEO molecules. The selective fluorescence labelling of the amino groups is demonstrated by Fig. 1b and reveals the availability of primary amino groups for surface chemical reactions (e.g. protein attachment)



The quantitative relationship between morphological subunits and availability of amino end-groups for immobilisation reactions is subject of further investigations.

- [1] E. Meyer, H.G. Braun: J. Phys. Condens. Matter 17 (2005), p. 623-635
- [2] M. Wang, H.G. Braun, E. Meyer, J. Zhu: World Sci. Tech. R&D 28 (2006), p. 5-18
- [3] E. Meyer, H.G. Braun: Crystallization, electron-beam patterning and surface reactivity of ultrathin poly(ethylene oxide) layers. – Langmuir, in press

### Keywords

polyethyleneoxide  
biofunctional surfaces  
micropatterning

### Bearbeiter

H.-G. Braun  
E. Meyer

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

### Kooperation

Prof. M. Wang,  
Institute of Plasma Physics,  
Chinese Academy of Science, Hefei

Fig. 1:

Scanning electron micrograph (SEM, a) and fluorescence microscopic image (b) of micro-patterned amino terminated PEO lamella (pattern size  $15 \mu\text{m}$ )

Fig. 2:

AFM phase contrast image of branched PEO lamella after electron beam lithography. Dark areas are attached to the surface by the electron beam, bright areas can be dissolved by water.

## In-situ-Monitoring des Sol-Gel-Prozesses polymerer nanostrukturierter Hybridmaterialien mit FTIR/ATR-, NIR- und Raman-Spektroskopie

### Keywords

sol gel process  
hybrid materials  
in-situ spectroscopy

### Bearbeiter

D. Fischer  
D. Pospiech  
U. Scheler  
C. Bray

### Förderer

Europäische Union, Network of Excellence NANOFUN-POLY

### Kooperation

Dr. H. Reineke,  
CSIC, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, Spanien  
Prof. F. Pilati, Prof. M. Messori,  
University of Modena and Reggio Emilia, Italien

### Gastwissenschaftler

R. Navarro,  
CSIC, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, Spanien

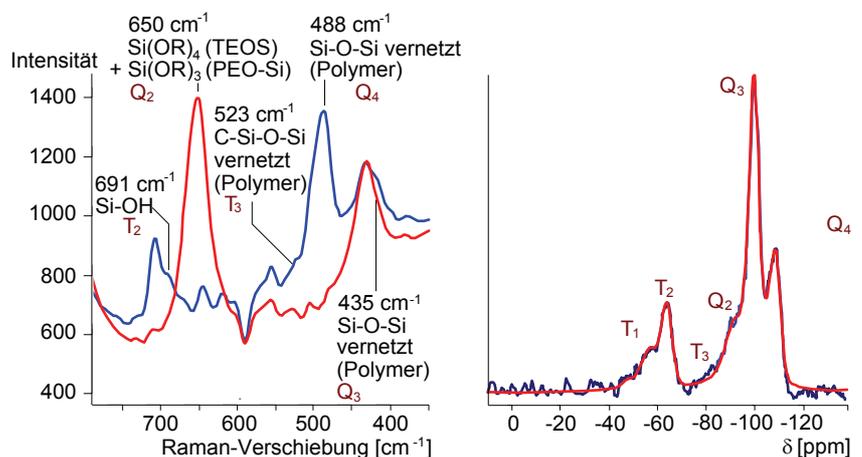
Ziel unserer Arbeiten war die *In-situ*-Verfolgung der Synthese polymerer organisch-anorganischer nanostrukturierter Hybridmaterialien mittels des Sol-Gel-Prozesses. Diese sogenannten *Multihybrids* werden in Zukunft in vielen Anwendungen eine Schlüsselrolle spielen, z.B. in der Mikroelektronik als lithografische Schichten oder isolierende Zwischenschichten, bei der Herstellung neuer Biomaterialien (Hautgewebe, Blutkompatibilität) und als funktionale Oberfläche bzw. als Füllstoff zur Verbesserung wichtiger Material- und Oberflächeneigenschaften, wie Kratzfestigkeit, Flammenschutz und chemische Beständigkeit.

Als polymere Matrix verwendeten wir Poly(ethylenoxid) (PEO), welches in einem ersten Syntheseschritt mit Triethoxysilan-Endgruppen modifiziert wurde (PEO-Si). Diese Modifizierung wurde mit FTIR/ATR-Spektroskopie *in situ* gemessen. Die Umsatz-Zeit-Kurve der Reaktion konnte bestimmt werden. Bei 120 °C wurde nach 70 min der Endpunkt der Reaktion erreicht. Im zweiten Syntheseschritt wurde dieses PEO-Si im Sol-Gel Prozess mit Tetraethoxysilan (TEOS), HCl und Wasser mit Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt und bei 20 bis 70 °C das polymere Hybrid hergestellt. Die Sol-Gel Reaktion wurde mit NIR- und Raman-Spektroskopie *in situ* verfolgt und das getrocknete Endprodukt mit Festkörper Si-NMR Spektroskopie untersucht.

Es konnte mit allen Methoden eine vollständige Hydrolyse der Ethoxysilangruppen nach meist wenigen Minuten nachgewiesen werden. Abhängig von den experimentellen Bedingungen, insbesondere Konzentration/Lösungsmittelgehalt, Temperatur und pH-Wert, ließ sich nach einigen Stunden bis einigen Tagen eine Vernetzung durch die Bildung verschiedener Si-O-Si-Bindungen, die verschiedene Netzwerke als auch Endgruppen anzeigen, im Raman-Spektrum nachweisen. Die Raman-Zuordnungen wurden durch die Si-NMR-Spektren bestätigt. Mit NIR-Spektren konnten mittels chemometrischer Methoden Umsatz-Zeit-Kurven bestimmt werden.

Alle verwendeten spektroskopischen Methoden in Kombination erlauben ein *In-situ*-Monitoring der Bildung nanostrukturierter Hybridmaterialien bei der Sol-Gel-Synthese von den ersten Schritten der Hydrolyse bis zur Vernetzung.

Raman (links)- und Si-NMR (rechts) Spektren eines vernetzten nanostrukturierten PEO-SiO<sub>2</sub>-Hybrids; Zuordnungen der verschiedenen Vernetzungs- und Endgruppen (NMR: blau: Original-Spektrum, rot: gefittetes Spektrum)



## Nanostructured methacrylate-block copolymer-based surfaces

The project is aimed to the development of nanostructured surfaces based on the nanophase separation of poly(methylmethacrylate-*b*-pentylmethacrylate) diblock copolymers (PPMA/PMMA) and its alteration by interaction with nanoobjects of different size and geometry.

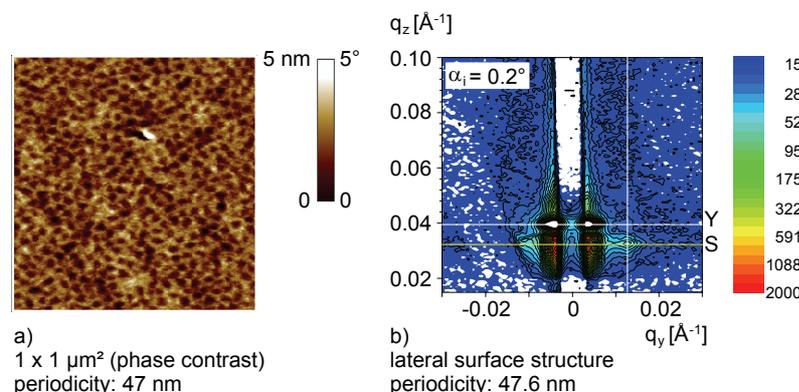
Thus, PPMA/PMMA diblock copolymers with preferentially lamellar structure (preferred composition of 40/60 mol/mol) were synthesized by anionic polymerization. Characterization by small-angle X-ray scattering and AFM confirmed the formation of well-ordered lamellae with periodicities in the range of 15 to 55 nm and well-defined temperature dependence. End-capping of PPMA/PMMA by allyl groups or OH-groups had only a neglectably low influence on the bulk morphology and provided the opportunity to introduce additional interactions to the inorganic nanoobjects.

Thin films with a thickness between 25 and 120 nm were obtained by a dip coating procedure and the nanostructuring was examined by atomic force microscopy (AFM) and grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS). In most cases parallel ordered lamella structures were formed (which is in accordance with the results of wetting measurements and XPS), while only rarely perpendicularly arranged morphologies were detected (see Figure), which would provide later on the opportunity to obtain surfaces with regions of different wettability [1].

The diblock copolymers are used

- to obtain regular arrays of breath figures after spin coating [2],
- as components in UV-curable epoxies,
- in nanocomposites with layered silicates, and
- in sol-gel reactions to form organic/inorganic hybrids (including inline monitoring by spectroscopic methods).

The bulk- and surface structure of these nanocomposites are currently investigated (BCP nanostructure partially maintained).



- [1] R. Keska, D. Pospiech, K. Eckstein, D. Jehnichen, S. Ptacek, L. Häußler, P. Friedel, A. Janke, B. Voit: J. Nanostructured Polym. Nanocomp. 2 (2006), p. 43-52
- [2] F. Pilati, M. Montecchi, P. Fabbri, A. Synytska, M. Messori, M. Toselli, K. Grundke, D. Pospiech: Formation of breath figure patterns on PET films: Effect of fluorinated block copolymers.– J. Colloid & Polym. Sci (2007), submitted

### Keywords

diblock copolymers  
nanophase separation

### Bearbeiter

D. Pospiech  
D. Jehnichen  
K. Eckstein  
P. Friedel  
R. Keska  
S. Ptacek  
M. Laurenti  
A. Janke  
A. Synytska  
K. Grundke  
B. Voit  
M. Stamm

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Europäische Union, Network of Excellence NANOFUN-POLY  
Deutscher Akademischer Austauschdienst

### Kooperation

Prof. R. Bongiovanni,  
Prof. M. Sangermano,  
Politecnico Torino Italy,  
Prof. F. Pilati, University of Modena and Reggio Emilia, Italy  
Dr. H. Reinecke,  
CSICS, Madrid, Spain  
Prof. C. Tsitsilianis,  
FORTH, Padras, Greece  
Prof. P. Pissis,  
University Athens, Greece  
Prof. F. Kremer, Universität Leipzig  
Dr. S. Funari,  
DESY Hamburg, Hasylab  
Prof. C. Papadakis,  
Universität München

### Gastwissenschaftler

F. Pilati, M. Messori, P. Fabbri,  
University of Modena and Reggio Emilia, Italy  
R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. DiGianni,  
Politecnico Torino, Italy

Fig.: AFM image (a) and GISAXS pattern (b) of a diblock copolymer film (PPMA/PMMA 73/27 mol/mol,  $M_w$ : 126700 g·mol<sup>-1</sup>, film thickness: 40 nm,  $R_a$  = 0.43 nm)

### Arbeitsaufenthalte

D. Jehnichen, D. Pospiech, P. Friedel, R. Keska, DESY Hamburg  
D. Pospiech, Politecnico Torino und University of Modena and Reggio Emilia, Italy  
S. Ptacek, FORTH Padras, Greece  
A. Synytska, University of Modena and Reggio Emilia, Italy

## Immobilisierung und Quervernetzung von hochverzweigten Polyestern in dünnen Schichten

### Keywords

hyperbranched polymers  
grafting to  
ellipsometry

### Bearbeiter

S. Reichelt  
K.-J. Eichhorn  
K. Grundke  
C. Bellmann  
F. Simon  
B. Voit

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Sonderforschungsbereich 287

Das Ziel unserer Forschung ist die Entwicklung von geeigneten Methoden zur Immobilisierung und Stabilisierung von dünnen Schichten hochverzweigter Polyester auf unterschiedlichen Substraten. Für einen späteren Einsatz z.B. als Biosensormaterial werden in wässrigen Medien stabile Filme benötigt. Deshalb werden verschiedene Ansätze zur Schichtimmobilisierung auf Si-Wafern untersucht. Die Eigenschaften der dünnen Polyesterfilme sollen dabei weitestgehend unbeeinflusst bleiben. Eine Möglichkeit ist die Immobilisierung mit einem polymeren Koppler nach dem *Grafting-to*-Verfahren. Der Koppler Poly(glycidylmethacrylat) (PGMA) wurde bereits erfolgreich für die kovalente Anbindung von carboxylterminierten Polystyrenen (Polymerbürsten) eingesetzt [1]. Im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stand ein hochverzweigter, hydroxyl-terminierter Polyester mit aromatisch-aliphatischem Grundgerüst. Mittels eines optimierten Beschichtungsprozesses (Lösungsmittel: 4-Methyl-2-pentanon,  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ist es erstmals gelungen, dünne Schichten dieses Materials auf Silicium-Substraten kovalent zu immobilisieren. Die PGMA-Schicht (Dicke: ca. 1,5 nm) und die darauffolgende Polymerschicht wurden durch einfaches *Spin-Coating* hergestellt. Die eigentliche Anbindung erfolgte thermisch, unmittelbar nach der Beschichtung, auf einer temperierten Unterlage. Nur durch diesen Tempersschritt ist es möglich, eine Reaktion zwischen den relativ reaktionsträgen phenolischen OH-Gruppen und dem Koppler zu erreichen. Eine optimale Immobilisierung wurde bei einer Temperatur von  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht (Abb. 1). Nicht angebundenes Polymer wurde durch Extraktion im Lösungsmittel entfernt und die Schichten anschließend ellipsometrisch vermessen. AFM-Untersuchungen zeigten glatte und homogene Schichten (RMS < 0,5 nm). Diese Methode ermöglicht es, die Polymerfilme nicht nur als Monolage, sondern mit definierter Schichtdicke bis ca. 70 nm auf Si-Wafern anzubinden (Abb. 2), da gleichzeitig eine Stabilisierung des Films durch eine leichte Quervernetzung gelingt. Die Immobilisierung mit PGMA hat keinen Einfluss auf die Kontaktwinkel ( $\theta_a = 78\text{--}79^{\circ}$ ) und den isoelektrischen Punkt (IEP = pH 3,8–4,1) der Filme, die Zahl der Oberflächen-OH-Gruppen bleibt unverändert.

Abb. 1:

Zunahme des Schichtdickenverhältnisses  $d_{ex}/d$  ( $d_{ex}$  = (○ Schichtdicke  $d$  nach Immobilisierung,  $d_{ex}$  Schichtdicke nach Extraktion) und des Brechungsindexverhältnisses  $n_{ex}/n$  (■ Brechungsindex  $n$  nach Immobilisierung,  $n_{ex}$  Brechungsindex nach Extraktion) mit der Grafting-Temperatur  $T$

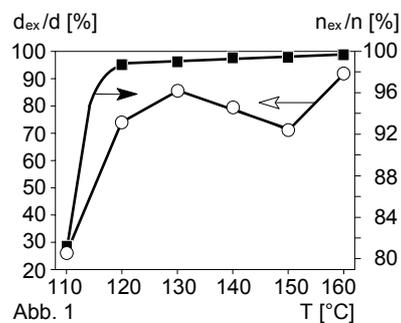


Abb. 1

Abb. 2:

Vergleich der Schichtdicken  $d$  vor (■) und nach (□) der Extraktion in Abhängigkeit der Konzentration der Polymerlösung  $c$

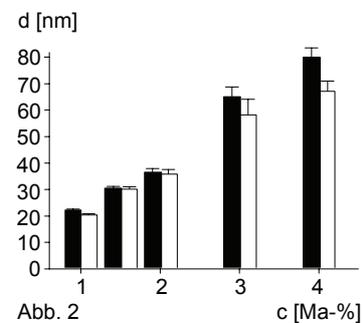


Abb. 2

Zukünftig sollen neben niedermolekularen Kopplern auch photochemische Verfahren sowie die Behandlung der Schichten mit Niederdruck-Plasma zur Anbindung eingesetzt werden.

[1] L. Ionov, M. Stamm, S. Minko, F. Hoffmann, T. Wolff: Macromol. Symp. 210 (2004), S. 229-235

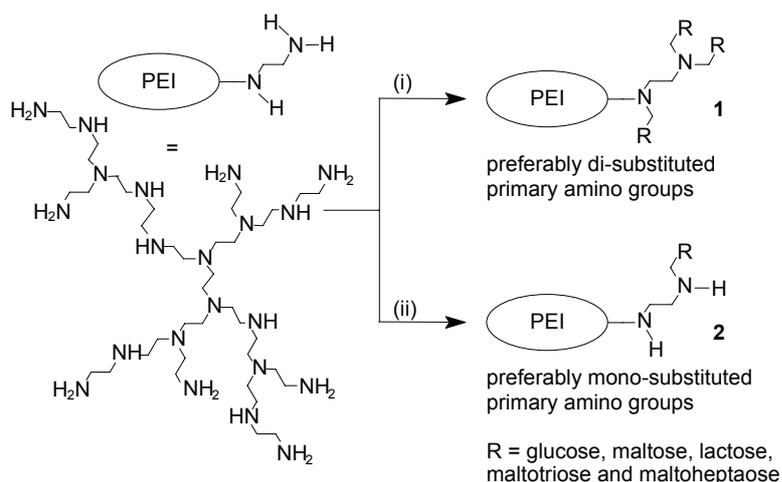
## One-pot approach for the synthesis of (oligo)saccharide-modified dendritic polyamines

The exploration of biological processes in nature requires the use of a simple synthetic approach to receive water-soluble polymers with (oligo)saccharide surface groups, e.g., acting as carrier, inhibitor, and recognition molecules.

Chemically attached (oligo)saccharides on polymer surfaces preferably act as non-ionic components in aqueous environment. The (oligo)saccharides unify different properties/functions like the combination of water-solubility with (a) the inhibition or activation of proteins, enzymes and viruses and (b) the reduction of immune reaction in biological processes. In this context we are interested in the development of (oligo)saccharide-shelled dendritic polyamines as carrier systems, e.g. for metal ions, metal clusters, and inorganic particles for diagnostic and therapeutic applications.

The application of the aqueous reductive amination of primary and secondary amino group containing dendritic polyamines, using commercially available poly(propylene imine) dendrimers up to fourth generation and hyperbranched poly(ethylene imine)s (PEI), in the presence of excess (oligo)saccharides resulted in the preferably desired di-substitution of the converted primary amino groups possessing twice the amount of (oligo)saccharides.

In the case of the hyperbranched PEI a preferred mono-substitution of the primary amino groups was also received by controlling the reaction conditions. With this synthetic tool, different (oligo)saccharide architectures [1, 2] on dendritic surfaces are possible to address specific demands for future investigations of (oligo)saccharide-shelled dendritic polyamines as carrier systems and biocompatible surfaces.



### Keywords

dendrimers  
hyperbranched polymers  
oligosaccharides  
water-soluble polymers

### Bearbeiter

D. Appelhans  
H. Komber  
B. Voit

### Förderer

Sächsisches Staatsministerium für  
Wissenschaft und Kultur

### Kooperation

Dr. S. Richter,  
Technische Universität Dresden,  
N. Morgner, Prof. B. Brutschy,  
Johann-Wolfgang-Goethe-  
Universität Frankfurt am Main,  
Prof. R. Haag,  
Freie Universität Berlin

*Schematic structure of PEI 1 and 2.  
Conversion of PEI: (i) excess  
(oligo)saccharide and reduction  
agent in sodium borate solution at  
50 °C / 7 days; (ii) minor  
oligosaccharide and reduction  
agent in sodium borate solution at  
50 °C / 7 days.*

- [1] D. Appelhans, Y. Zhong, H. Komber, P. Friedel, U. Oertel, U. Scheler, N. Morgner, D. Kuckling, S. Richter, J. Seidel, B. Brutschy, B. Voit: *Macromol. Bioscience* 7 (2007), p. 373-383
- [2] D. Appelhans, S. Richter, H. Komber, K. Loos, R. Haag, B. Voit: Water-soluble hyperbranched poly(ethylene imine)s with oligosaccharide shell: Synthesis and characterization by NMR, static and dynamic light scattering.- in preparation

## Synthese von Polyamid-12-Blockcopolymeren mittels multifunktionaler Koppler

### Keywords

multifunctional coupling agent  
melt coupling reaction  
reactive extrusion  
segmented block copolymer  
oxazoline  
oxazinone  
lactamate

### Bearbeiter

F. Böhme  
L. Jakisch  
B.T. Dung  
H. Komber  
L. Häußler

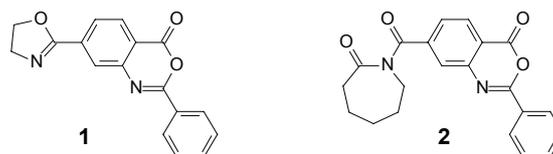
### Kooperation

Degussa AG, Marl  
Chemieinstitut der Akademie der  
Wissenschaften und Technologie,  
Hanoi, Vietnam

### Gastwissenschaftler

Prof. N.D. Nghia,  
Chemieinstitut der Akademie der  
Wissenschaften und Technologie,  
Hanoi, Vietnam

Mittels multifunktionaler Koppler mit jeweils zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die selektiv mit Amino-, Carboxy- und Hydroxygruppen reagieren, wurden segmentierte Polyamid-12 (PA12)-Blockcopolymeren in der Schmelze synthetisiert und die molekulare Struktur sowie die morphologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Im Gegensatz zu herkömmlichen Synthesen durch Polykondensation verlaufen derartige Kopplungsreaktionen in Schmelze (200 bis 240 °C) innerhalb weniger Minuten und sind deshalb für eine reaktive Extrusion geeignet. Unter Verwendung von **1** wurden PA12-Poly(propylenglycol) (PPG)-Blockcopolymeren aus aminoterminierten PA12-Oligomeren und carboxyterminierten PPG-Oligomeren hergestellt. Die Produkte zeigten Phasenseparation im Nanometerbereich und das typische Eigenschaftsspektrum von thermoplastischen Elastomeren [1].



PA12-Poly(butylterephthalat) (PBT)-Blockcopolymeren wurden mittels **1** und **2** unter Verwendung von aminoterminierten PA12- und carboxy- bzw. hydroxyterminierten PBT-Oligomeren hergestellt. Die Synthesen erfolgten in zwei Stufen, wobei zunächst aminoterminiertes PA12 mit **1** bzw. hydroxyterminiertes PBT mit **2** in der Schmelze umgesetzt und danach mit der zweiten Komponente reaktiv extrudiert wurden (Haake-Extruder). Unter Verwendung von **2** konnten hierbei Blockcopolymeren mit akzeptablen mechanischen Kennwerten (Dehnung  $\epsilon_B = 350\%$ ) hergestellt werden [2, 3].

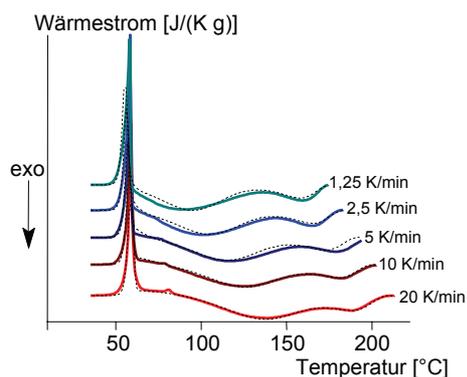
Analog wurden segmentierte PA12-Poly(caprolacton) (PCL)-Blockcopolymeren unter Verwendung von **2** und hydroxyterminiertem PCL synthetisiert. Während in den PA12/PBT-Blockcopolymeren jeweils teilkristalline PA12- und PBT-Phasen vorliegen, bildet das PCL hier die amorphe Phase (Softsegment). Die PA12/PCL-Blockcopolymeren zeichnen sich durch Transparenz und hohe Kerbschlagzähigkeit aus (Dehnung  $\epsilon_B = 300\%$ ). AFM-Untersuchungen zeigten bei den PA12/PCL-Blockcopolymeren eine Lamellenstruktur mit einer Lamellendicke von ca. 5 bis -10 nm. Dies korreliert mit der Molmasse der eingesetzten Oligomeren (jeweils  $M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [3].

- [1] B.T. Dung, L. Jakisch, H. Komber, L. Häußler, B. Voit, N.D. Nghia, F. Böhme: *Macromol. Chem. Phys.* 207 (2006), S. 1953-1964
- [2] F. Böhme, L. Jakisch, H. Komber, R. Wursche: Multifunctional coupling agents: 4. Block copolymers based on aminoterminated polyamide-12 and carboxy terminated poly(butylene terephthalate). – *Polym. Degrad. Stab.*, im Druck
- [3] L. Jakisch, H. Komber, F. Böhme: Introduction of a new coupling agent for selective coupling of hydroxy and amino functional groups. – *Macromol. Mater. Eng.*, im Druck

## Thermokinetische Untersuchungen zu Zwei-Stufen-Vernetzungsreaktionen in Schmelze

Die Reaktion von Uretdionen mit OH-Gruppen verläuft in Schmelze in Gegenwart geeigneter Katalysatoren zweistufig [1, 2]. Am Beispiel niedermolekularer Modellsysteme, bestehend aus 1,8-Octandiol, Vestagon® BF 1320 (Uretdion-Härter) sowie TEGOKAT® 623 (Zink(II)-acetylacetonat), wurden bruttokinetische Untersuchungen zum Härungsverhalten durchgeführt. Die für die Berechnung der kinetischen Parameter benötigten Daten wurden aus nicht-isothermen DSC-Messungen mit unterschiedlichen Heizraten (1,25-20 K·min<sup>-1</sup>) ermittelt. Die Berechnung der bruttokinetischen Parameter (Präexponentialfaktoren, Aktivierungsenergien sowie Reaktionsordnungen) erfolgte nach Wahl eines geeigneten formalkinetischen Modells mittels multivarianter nichtlinearer Regression (NLR).

Die beste Anpassung an die experimentell ermittelten Daten konnte mit einem vierstufigen Reaktionsmodell mit Folgereaktionen n-ter Ordnung ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ ) erzielt werden [3].



Anschließend wurden auf Basis der ermittelten Parameter sowie des formalkinetischen Modells Simulationen mit verschiedenen Temperatur/Zeit-Profilen durchgeführt, wobei die erste Reaktionsstufe (Bildung des Allophanatnetzwerks) realisiert werden sollte. Die theoretisch vorhergesagten Härungsbedingungen wurden experimentell durch isotherme DSC-Messungen sowie FT-IR-Untersuchungen bestätigt.

Die bruttokinetischen Berechnungen waren erfolgreich in praktische Anwendungen überführbar. Am Beispiel eines realen Pulverlacksystems wurde das Härungsverhalten unter Vorgabe verschiedener Härungsbedingungen (Temperatur/Zeit) vorab simuliert. Nach Applikation des Pulverlackes auf Stahlsubstrate wurde unter den simulierten Konditionen eingebrannt. Die Bestätigung der Ergebnisse erfolgte durch Bestimmung der mechanischen Filmeigenschaften (Kugelschlag, Erichsen-Tiefung) der ausgehärteten Lackfilme. Die ermittelten Prüfwerte korrelierten sehr gut mit dem zuvor simulierten Härungsgrad.

- [1] F. Lehmann, M. Gedan-Smolka, D. Lehmann: Farbe und Lack 106 (2000), S. 62-70
- [2] M. Edelmann, M. Gedan-Smolka, D. Lehmann: Prog. Org. Coat. 57 (2006), S. 251-258
- [3] M. Edelmann, M. Gedan-Smolka, G. Heinrich, D. Lehmann: Thermochemica Acta 452 (2006), S. 59-64

### Keywords

kinetic evaluation  
two-step curing  
powder coatings

### Bearbeiter

M. Edelmann  
M. Gedan-Smolka  
G. Heinrich

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

*Ergebnisse der nichtlinearen  
Regression auf Basis eines  
vierstufigen Reaktionsmodells  
 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$  mit  
Folgereaktionen n-ter Ordnung  
Linien = Messkurve, Punkte =  
multivarianter nichtlinearer  
Regression (NLR)*

## PVT-Untersuchungen zur Vernetzung kautschukmodifizierter Epoxide

### Keywords

epoxy resin  
toughening  
reactive rubber  
polymerisation induced phase separation  
morphology  
PVT analysis

### Bearbeiter

Y. Müller  
J. Pionteck

### Kooperation

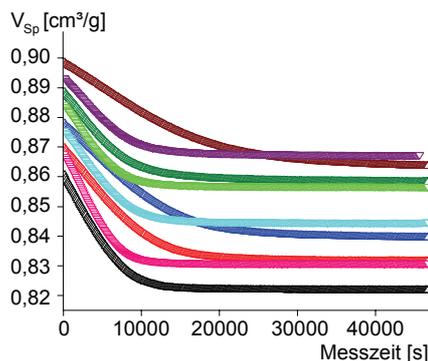
Prof. S. Thomas,  
Mahatma Ghandi University  
Kottayam, Indien

*Einfluss des Kautschukgehaltes und der Kautschukreaktivität auf das Vernetzungsverhalten und die Härtungskinetik von Epoxidharz, dargestellt anhand des Volumenschrumpfes*  
( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $p = 10\text{ MPa}$ )

- △ reines Harz, Kat, AH;
- △ 5-Gew-% CTBN, Kat, AH;
- △ 10-Gew-% CTBN, Kat, AH;
- △ 15-Gew-% CTBN, Kat, AH;
- △ 20-Gew-% CTBN, Kat, AH;
- ▽ 5-Gew-% CTBN-Ester, Kat, AH;
- ▽ 10-Gew-% CTBN-Ester, Kat, AH;
- ▽ 15-Gew-% CTBN-Ester, Kat, AH;
- ▽ 20-Gew-% CTBN-Ester, Kat, AH;

Durch Zusatz von Kautschuken oder Thermoplasten kann die Zähigkeit von Epoxidharzen erhöht werden. Während der Aushärtung der so modifizierten Harze erfolgt eine polymerisationsgetriebene Phasenseparation, die eine häufig unerwünschte Trübung verursacht.

Wir untersuchten das Härungsverhalten von Epoxiden auf Basis von DGEBA (Diglycidylether des Bisphenol-A) mit DDS (Diaminodiphenylsulfon) bzw. AH (*cis*-Cyklohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid) als Härter in Gegenwart von carbonsäureterminierten Butadien-*co*-Acrylonitril-Kautschuk (CTBN) mit und ohne Katalysator [1]. Es wurde erwartet, dass durch die Reaktion der Kautschukendgruppen mit dem Epoxid die Verträglichkeit der Komponenten erhöht wird, was zu einer sehr feinteiligen Verteilung der Kautschukkomponente in der Epoxidmatrix und damit zu verbesserter optischer Transparenz des gehärteten Materials führen sollte. Um den Einfluss der Reaktivität auf das Vernetzungs- und Phasenseparationsverhalten zu bestimmen, wurde zum Vergleich ein nichtreaktiver Ester des Kautschuks (CTBN-Ester) eingesetzt.



Jede Polymerisation wird von einem Volumenschrumpf begleitet, der besonders intensiv unter vernetzenden Bedingungen ist. Wir nutzten diesen Schrumpf, um die Kinetik und den Grad der Vernetzung zu bestimmen. Eingesetzt wurde eine GNOMIX-PVT-Apparatur, die Änderungen im spezifischen Volumen mit einer Sensitivität von  $0,0002\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  erfasst. Unter der Annahme, dass der Schrumpf linear mit dem Epoxidumsatz korreliert, kann mit hinreichender Genauigkeit die Vernetzungskinetik verfolgt werden. Es zeigte sich, dass sowohl die Kinetik als auch der Gesamtschrumpf deutlich durch die Struktur der eingesetzten Komponenten beeinflusst werden, ein Hinweis auf einen veränderten Mechanismus der Polymerisation und auf veränderte Netzwerkichten durch den Einbau des reaktiven Kautschuks in die Epoxidmatrix bzw. der Epoxide in die Kautschukphase. Diese Annahmen wurden durch ergänzende Untersuchungen mittels DSC, ATR-IR-Spektroskopie, Lichtmikroskopie, Laserlichtstreuung, AFM und REM bestätigt. Reaktive Systeme zeigen im Vergleich zu den nichtreaktiv modifizierten Systemen eine deutlich verbesserte Transparenz und verbesserte Zähigkeit.

[1] Y. Müller: Einfluss der Reaktivität von Zähmodifikatoren auf die Phasenseparation in Epoxidblends, Diplomarbeit, TU Dresden (2006)

# Monte-Carlo-Simulation zur Reaktion von Polymeren an Grenzflächen

Beim Zwei-Komponenten (2K)-Spritzgießen von nicht mischbaren Polymeren kann die Verbundhaftung neben anderen Verfahren durch chemische Reaktionen der in geeigneter Weise funktionalisierten Komponenten in situ unter Ausnutzung der Schmelzewärme erfolgen. Dabei ist der Reaktionsbereich räumlich durch die Dicke der Interdiffusionsgrenzschicht von wenigen Nanometern und zeitlich durch die geringe Abkühlzeit der Schmelze von weniger als einer Sekunde beschränkt. Da die experimentelle Charakterisierung derartiger Reaktionsvorgänge kaum möglich ist, wurde in dieser Arbeit die Monte-Carlo-Simulation auf der Basis des dreidimensionalen Bond Fluctuation Model (BFM) [1] genutzt. Basierend auf früheren Untersuchungen [2] wurde ein thermisches Wechselwirkungspotential im Abstand  $r \leq \sqrt{6}$  mit der Energie  $\varepsilon = \pm 0,1 k_B \cdot T$  zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Ablaufs ausgewählter Reaktionstypen einbezogen. Die ursprünglich in zwei Phasen vorliegenden Polymerketten A, B (jeweils 876) weisen einen Polymerisationsgrad von  $N=32$  auf, wodurch noch keine Verschlaufungen zu erwarten sind und bei dem vorliegenden Volumenbruch von  $\varphi \approx 0,5$  eine Kettendynamik nach Rouse angenommen werden kann. Als Modellreaktionen dienen (i) die End-zu-End-Additionsreaktion unter Bildung von symmetrischen Diblockcopolymeren (Link), (ii) die Einspaltungsreaktion unter Bildung von verkürzten Ketten A und unsymmetrischen Diblockcopolymeren (Split) und (iii) die Addition von B an A, wobei kammförmige Blockcopolymere entstehen (Branch). Bei allen der irreversibel angenommenen Reaktionen wurden jeweils Aktivierungsenergien von  $E_A = 0, 1, 3$  und  $5 k_B \cdot T$  untersucht [3]. Der Verbrauch der reaktiven Monomere C (Umsatz) zeigt bei allen Reaktionen im simulierten Zeitbereich unterhalb der Rouse-Zeit  $\tau_R$  einen charakteristischen Verlauf, der bei einer Zeit  $t_1 < \tau_R$  durch den Übergang eines kinetisch kontrollierten Verhaltens (KC) in einen diffusionskontrollierten Bereich (DC) gekennzeichnet ist. Der Umsatz bis unterhalb der Zeit  $t_1$  kann gut durch einen bimolekularen Reaktionsansatz beschrieben werden. Die numerische Lösung eines um die bimolekulare Reaktionssenkke erweiterten 2. Fickschen Gesetzes liefert bei der längsten Simulationszeit für die Reaktionen Link und eingeschränkt auch Branch eine symmetrische Verteilung der Reaktionsprodukte um die Grenzfläche herum, während Produkte der Reaktionen Split in die Phase B hineindiffundieren. Dieses Verhalten und die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit lassen für Reaktionen vom Typ Split am deutlichsten einen positiven Einfluss auf die Haftfestigkeit beim reaktiven 2K-Spritzgießen erwarten.

[1] I. Carmesin, K. Kremer: *Macromolecules* 21 (1988), S. 2819-2823

[2] X. He, J. Nagel, D. Lehmann, G. Heinrich: *Macromol. Theory Simul.* 14 (2005), S. 305-311

[3] A. John, J. Nagel, G. Heinrich: Monte Carlo Simulation of Polymer Reactions at Interfaces, *Macromol. Theory Simul.* (2007), accepted

## Keywords

monte carlo simulation  
polymer reactions  
polymer interfaces

## Bearbeiter

A. John  
J. Nagel  
G. Heinrich

## Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft

### Keywords

nanocomposites  
elastomers  
sol-gel reaction  
*in situ* silica  
layered silicates

### Bearbeiter

A. Das  
G. Heinrich  
R. Jurk  
K.W. Stöckelhuber

### Förderer

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung  
Leitinnovation NanoMobil  
Verbundvorhaben NanoElastomer

### Kooperation

Continental AG, Hannover  
ContiTech AG, Hannover  
Süd-Chemie AG, Moosburg  
Deutsches Institut für  
Kautschuktechnologie e. V.,  
Hannover

Fig. 1:

Scheme of the *in situ* generation of nanoscale silica particles bound at the functionalized EPDM polymer backbone

Fig. 2:

Tensile strength of S-SBR compounds containing the 60 phr organo-clay/XNBR masterbatch (dots). The squares show in comparison the mixtures of S-SBR with the same amount of pure XNBR

## New ways to elastomeric nanocomposites: Generation of *in situ* silica and introduction of layered silicates using polar rubber as a vector

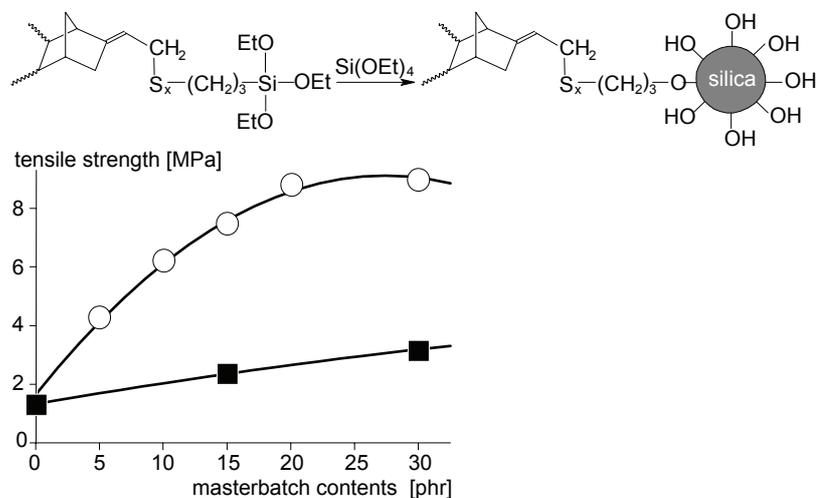
Elastomeric compounds for use in automotive industry i.e. tyres, fuel hoses or air springs need reinforcement by nanoscale filler particles for high performance properties. Current state-of-the-art is the adding of carbon black and/or precipitated silica as reinforcing fillers. Here two new approaches are presented:

### 1 *In situ* generation of silica nano particles bound to the polymer matrix due to a sol-gel process

The polymer chain of ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) was functionalized by reaction with bis(triethoxysilyl propyl)tetrasulphide (TESPT) at 160 °C in an internal mixer. In the next step, the sample was immersed in tetraethyl orthosilicate (TEOS) and in an aqueous amine solution, subsequently. In this step the silica nanoparticles are formed, preferably at the triethoxysilyl functionalized sites anchored to the polymer backbone (Fig. 1). Due to the good dispersion of the nanoparticles and their anchoring to the polymer the rubber product gives high performance at low silica amounts of five parts per hundred parts rubber (phr) [1].

### 2 Introduction of organoclays using polar rubber as a vector

Organophilic modified layered silicates are promising nanofillers for polymers and elastomers. Unfortunately, these silicates are only badly dispersible in non-polar elastomers. Dispersing of the organo-clay in a polar rubber (carboxylated nitrile rubber, XNBR) allowed to produce a masterbatch containing up to 60 phr silicate. This masterbatch can be mixed with non-polar rubber compounds like styrene butadiene rubber (SBR). Hereby the organo-clay also acts as compatibilizer between polar and non-polar rubber. An nanofiller amount of ca. 5 phr shows best reinforcing activity (Fig. 2) [2].



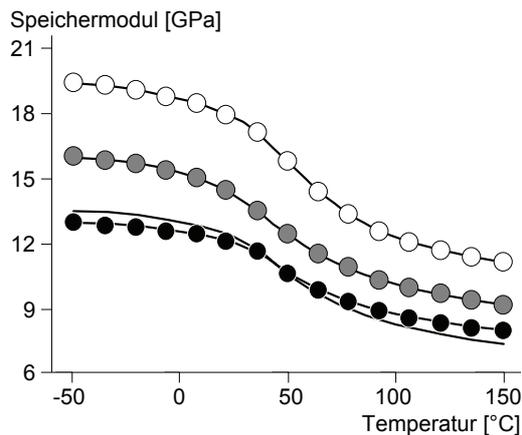
[1] A. Das, R. Jurk, K.W. Stöckelhuber, G. Heinrich: Silica-ethylene propylene diene monomer rubber networking by *in situ* sol-gel method.– J. Macromol. Sci. Part A, in press

[2] Patent application pending

## Modifizierung von Verstärkungsfasern für PA6-Verbundwerkstoffe hergestellt durch anionische Polymerisation

Die Herstellung von faserverstärkten Polyamid-6-Verbunden durch anionische Polymerisation ist ein innovatives Verfahren, das die Polymerisation und die Verbundbildung in einem einstufigen Prozess ermöglicht. Das niedrigviskose Monomer  $\epsilon$ -Caprolactam polymerisiert in Gegenwart der Verstärkungsfasern ohne Nebenprodukte. Die Oberflächenmodifizierung der Verstärkungsfasern muss eine gute Faser/Matrix-Haftung ermöglichen, darf jedoch den Polymerisationsprozess nicht stören.

Bei Verwendung einer geeigneten nasschemischen Schlichte konnten glasgewebeverstärkte Verbundplatten mit einer Zugfestigkeit von 450 MPa bei einem Fasergehalt von 58 Vol-% hergestellt werden. Als Silankomponente der Schlichte ist 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) am wirksamsten für die Faser/Matrix-Haftung. Eine wirksame Trocknung der Fasern ist grundsätzlich notwendig, da Wasser die Polymerisation stört. Eine Quantifizierung der Faser/Matrix-Haftung, die durch die Schlichte vermittelt wird, kann bei gleichem Faservolumengehalt durch den Speichermodul erfolgen.



Eine Plasmabehandlung ist ein geeignetes Verfahren zum Einschichten von Fasern; das erneute Einschichten in einem einstufigen Prozess ist grundsätzlich möglich. Die Plasmaparameter und die Dauer der Behandlung müssen sorgfältig ausgewählt werden, um eine kritische, irreparable Faserschädigung zu vermeiden. Mit im Niederdruckplasma entschichteten Glasgeweben wurden schlechtere Verbundeigenschaften erzielt. Durch ein erneutes nasschemisches Einschichten konnte jedoch das Ausgangsniveau wieder erreicht werden. Es kann von einem weiteren Potenzial zur Schlichteoptimierung ausgegangen werden. Es wurde nachgewiesen, dass durch Plasmabehandlungen gezielt die Oberflächenenergien von Glasfasern und auch von Aramidfasern erhöht oder erniedrigt werden können. Die Abklingzeit dieser Effekte kann mehrere Tage betragen und ist damit ausreichend, um eine Weiterverarbeitung der modifizierten Fasern zu ermöglichen. Mit Aramidgeweben wurde die Verbundherstellung erst durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma ermöglicht. Die Prozessoptimierung für dieses Materialsystem erfordert noch weiteren Entwicklungsbedarf.

### Keywords

composite  
anionic polymerisation  
sizing  
plasma

### Bearbeiter

E. Mäder  
S. Melcher  
K. Manygoats

### Förderer

Arbeitsgemeinschaft industrieller  
Forschungsvereinigungen

### Kooperation

Fraunhofer Institut für Chemische  
Technologie, Pfinztal

*Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse (10 Hz, Heizrate: 2 K·min<sup>-1</sup>): Vergleich der Speichermoduli von PA6-Verbunden mit 43 Vol-% Glasgewebe bei Biegebelastung mit unterschiedlicher Oberflächenmodifizierung der Glasgewebe: APS, Ofentrocknung (○), APS, Ofentrocknung und Plasmabehandlung (○), ohne Schlichte, Ofentrocknung (—); ohne Schlichte, Ofentrocknung und Plasmabehandlung (●)*

## Maßschneidern von Hybridgarnen für effektive Verbundeigenschaften

### Keywords

composites  
continuous fibre reinforcement  
polypropylene  
glass fibres  
interface  
sizing

### Bearbeiter

E. Mäder  
J. Rausch  
C. Scheffler

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Sonderforschungsbereich 639  
„Textilverstärkte  
Verbundkomponenten für  
funktionsintegrierende  
Mischbauweisen bei komplexen  
Leichtbauanwendungen“

Die Schmelzspinnanlage für E-Glasfilamente kompatibel verbunden mit einem Schmelzspinnextruder wurde genutzt, um Hybridgarn aus Polypropylen (PP)- und Glasfilamenten kombiniert mit geeigneten Schichten *on-line* herzustellen [1]. Ziel für diese Endlosfaserverstärkungen ist deren Anwendung für Strukturbauteile bei möglichst hohem Niveau der mechanischen Verbundeigenschaften. Durch Grenzschichtdesign können besonders die Eigenschaften quer zur Faserrichtung erhöht werden. Durch eine Funktionalisierung der Polypropylenmatrix in Kombination mit der Faseroberflächenmodifizierung, bestehend aus Aminosilan und Polypropylen-Filmbildner gepropft mit Maleinsäureanhydrid konnten bisher beste Eigenschaften erreicht werden [2].

Unidirektionalverbunde haben sehr geringe Querkzugfestigkeiten. Diese Festigkeiten sind bedingt durch die Grenzschichten normalerweise geringer als die Festigkeiten der reinen Polymere und limitieren das Leistungsvermögen des Verbundwerkstoffs. Bei angenommener perfekter Grenzflächenhaftung kann die Querkzugfestigkeit  $\sigma_t$  mit der folgenden Gleichung abgeschätzt werden [3]

$$\sigma_t = \left[ 1 - (\sqrt{V_f} - V_f) \left( 1 - \frac{E_f V_m + E_m V_f}{E_f} \right) \right] \sigma_m$$

wobei  $\sigma_m$  die Matrixzugfestigkeit,  $V$  der Volumenanteil und  $E$  der Elastizitätsmodul des Materials sind und die Indizes  $f$  und  $m$  die Faser bzw. Matrix bezeichnen. Wird für  $E_f = 72$  GPa,  $E_m = 1,2$  GPa,  $\sigma_m = 30$  MPa für E-Glasfasern bzw. PP eingesetzt, kann  $\sigma_t$  mit 26,9 MPa berechnet werden. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten für modifiziertes PP und maßgeschneiderte Grenzschichten in Hybridgarnen überein, wohingegen unmodifiziertes PP durch eine geringe Querkzugfestigkeit gekennzeichnet ist. Die Querkzugfestigkeiten bestätigen, dass eine signifikante Haftungsverbesserung nur durch Säure-Base-Wechselwirkungen oder kovalente Bindungen kombiniert mit einer effektiven Glasfaseroberflächenmodifizierung möglich ist. Die höchsten Werte werden erreicht, wenn die entwickelte Schichte G auf die Glasfilamente aufgebracht wird und gleichzeitig als Oberflächenmodifizierung des PP wirkt, ohne eine zusätzliche Spinnpräparation der Matrixfilamente vorzunehmen.

Abhängigkeit der Querkzugfestigkeit der PP/GF-Verbunde von der Zusammensetzung des Hybridgarnes

PP: Borealis HH 450B,  
PPM: Borealis HH 450B + 2 %  
Exxelor P 1020, S: Fasavin HT11  
(Zschimmer & Schwarz), O: keine  
Oberflächenmodifizierung, G: 3-  
Aminopropyltriethoxysilan AMEO  
(Degussa) und nanodisperser  
Polypropylen-Filmbildner gepropft  
mit Maleinsäureanhydrid

Hybridgarnaufbau		Querkzugfestigkeit Verbund $\sigma_t$ [MPa]
PP-Matrixfilamente	Glasfilamente (GF)	
PP, $D_m = 17 \mu\text{m}$ , $S = 1,2 \%$	$D_f = 12 \mu\text{m}$ , $G = 0,4 \%$	$5,5 \pm 0,1$
PPM, $D_m = 17 \mu\text{m}$ , $O = 0 \%$	$D_f = 12 \mu\text{m}$ , $G = 0,5 \%$	$19,1 \pm 0,6$
PPM, $D_m = 17 \mu\text{m}$ , $S = 1,1 \%$	$D_f = 17 \mu\text{m}$ , $G = 0,4 \%$	$19,2 \pm 0,8$
PPM, $D_m = 17 \mu\text{m}$ , $O = 0 \%$	$D_f = 17 \mu\text{m}$ , $G = 0,4 \%$	$22,1 \pm 0,7$

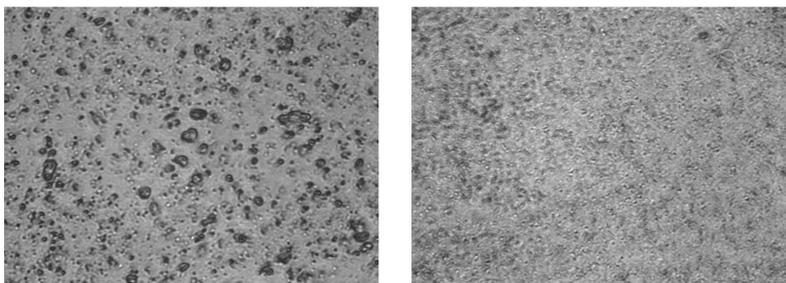
- [1] E. Mäder, C. Rothe, H. Brüning, T. Leopold: Key Engineering Materials 334 (2006) S. 229-232 in: Adv. Comp. Mat. Struc. Proc. 5<sup>th</sup> Asian-Australasian Conf. Composite Materials (ACCM-5) / Hrsg. J.K. Kim, D.Z. Wo, L.M. Zhou, H.T. Huang, K.T. Lau, M. Wang, Hong Kong : Trans. Tech. Publications Ltd. (2006)
- [2] E. Mäder, C. Rothe: Technische Textilien/Technical Textiles 49 (2006), S. 155-158, E114-E116
- [3] A.K. Kaw: Mechanics of Composite Materials.– Boca Raton : CRC, Taylor & Francis, 2006, ISBN: 0-8493-1343-0

## Untersuchung von Organomontmorilloniten als Phasenvermittler in Kunststoffblends

Die Herstellung von Polymerblends ist eine seit Jahren bekannte Methode, neue Werkstoffe mit gegenüber den Ausgangskomponenten überlegenen Eigenschaftsprofilen zu generieren. Jedoch sind die meisten der dabei verwendeten Polymere thermodynamisch nicht mischbar und tendieren zur Phasenseparation. Es ist daher notwendig, zur Steuerung des Phasenverhaltens und damit der Werkstoffeigenschaften Phasenvermittler (Blockcopolymere, reaktive Kopplungsagenzien usw.) einzusetzen.

Ein neuer Ansatz besteht darin, Nanofüllstoffe wie z.B. organisch modifizierte Schichtsilicate einzusetzen, um die Phasenseparation zu beeinflussen [1]. Während in früheren Untersuchungen [2] festgestellt werden musste, dass in Blends aus Polypropylen (PP) und Polyamid (PA), unabhängig davon, in welche Komponente die Schichtsilicate vor der Blendbildung eingemischt wurden, diese in das PA-6 bzw. an die Grenzfläche zwischen PA-6 und PP wandern, kann jedoch in anderen Blendsystemen dieses hier nicht gewünschte Verhalten zur Morphologiesteuerung beitragen.

Beispielhaft zeigt sich das in Strukturuntersuchungen von in der Schmelze compoundingierten Polypropylen/Polystyren-Blends. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die beiden nicht mischbaren Polymere ohne Zugabe von grenzflächenaktiven Hilfsstoffen eine sehr grobe Insel-Matrix-Struktur ausbilden. Stellt man dagegen zunächst einen Nanocomposite aus Polystyren (PS) und Organomontmorillonit her und blendet diesen anschließend mit PP, erhält man eine sehr viel feinere Morphologie als beim Blend ohne Zusatz. Da die PS-Phase im deutlichen Unterschuss zur PP-Phase vorliegt und der Organomontmorillonit praktisch unmischbar mit PP ist, kann die Veränderung nicht auf eine Änderung in der Viskosität der PS-Phase zurückgeführt werden, sondern auf eine aktive Rolle des Organomontmorillonites an der Grenzfläche zwischen PP und PS.



### Keywords

nanocomposites  
blends  
morphology  
organophilic modified clay  
compatibilization

### Bearbeiter

B. Kretzschmar  
A. Leuteritz  
D. Pospiech  
D. Jehnichen

### Förderer

Süd-Chemie AG, Moosburg  
Borealis GmbH, Linz  
Bundesministerium für Bildung und  
Forschung

### Kooperation

Kometra AG, Schkopau

### Gastwissenschaftler

Anita Vighova, Slowakische  
Technische Universität, Bratislava,  
Slowakische Republik

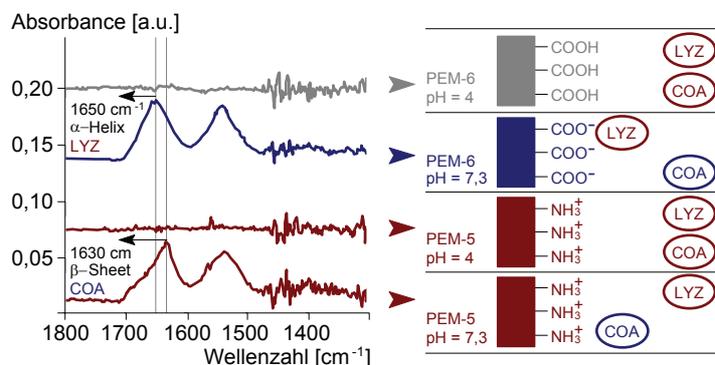
*Phasenkontrastaufnahme eines  
Blends 90/10 PP/PS ohne o-MMT  
(links) und mit o-MMT (rechts).  
(40-fache Vergrößerung)*

- [1] M. Si, T. Taraki, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, R. Fisher, J.C. Sokolov, M.H. Rafailovich: *Macromolecules* 39 (2006), S. 4793-4801  
[2] M. Gahleitner, B. Kretzschmar, D. Pospiech, E. Ingolic, N. Reichelt, K. Berneitner: *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006), S. 283-291



## Selektive Wechselwirkung von Polyelektrolyt- multischichten mit Proteingemischen: ATR- FTIR-Detektion

Biomedizinische Anwendungen von Polyelektrolytmultischichten (PEM), welche nach Decher [1] durch Konsektivadsorption aus Polykation- und Polyanionlösungen abgeschieden werden, nehmen zu, woraus sich grundlagenorientierte Untersuchungen zur Wechselwirkung (WW) von PEM mit Proteinen rechtfertigen. In diesem Zusammenhang haben sich bereits umfangreiche Arbeiten der Spezifität von PEM zu Modellproteinen aus einkomponentigen Lösungen gewidmet. Die Selektivität von PEM zu einzelnen Proteinen aus Gemischen wurde bisher jedoch noch nicht näher untersucht. Hier setzen die im Folgenden kurz dargestellten infrarotspektroskopischen und kraftmikroskopischen Arbeiten an. In der Abb. (links) sind ATR-FTIR-Spektren von Proteinschichten gezeigt, welche sich nach Kontakt von PEM aus Poly(ethylenimin) (PEI)/Poly(acrylsäure) (PAC) mit einem Lösungsgemisch der zwei Proteine Lysozym (LYZ) und Concanavalin A (COA) gebildet haben [2]. Variiert wurde einerseits die Schichtanzahl (PEM-5, PEM-6) und damit die Außenschicht (PEI oder PAC) und andererseits der pH-Wert (4,0; 7,3) und damit das Ladungsvorzeichen von PEM und Proteinen gemäß deren isoelektrischer Punkte (IEP). Die aus den Spektren ableitbaren Szenarien sind rechts zusammengefasst.



### Keywords

polyelectrolyte multilayers  
protein mixture  
protein sorption  
protein selectivity  
ATR-FTIR spectroscopy

### Bearbeiter

M. Müller  
B. Keßler  
W. Ouyang

### Kooperation

K. Bohata, E. Brynda,  
Institut für Makromolekulare  
Chemie Prag, Tschechien

### Förderer

Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Sonderforschungsbereich 287

*ATR-FTIR-Spektren von Proteinschichten, welche sich nach Kontakt mit einem Lösungsgemisch aus LYZ and COA (1 mg·ml<sup>-1</sup>) auf PEM-5 oder PEM-6 bei pH = 4 oder 7,3 gebildet haben (links) und die entsprechend ableitbaren Szenarien (rechts).*

Im Einzelnen konnte gezeigt werden, dass PEM-6 ([PEI/PAC]<sub>3</sub>) bei pH = 7,3 vorzugsweise positiv geladenes LYZ (IEP = 11,1), während PEM-5 ([PEI/PAC]<sub>2</sub> + PEI) bei pH = 7,3 selektiv negativ geladenes COA (IEP = 5,4) aufnahmen. Die zwei Proteine konnten über die verschiedenen Wellenzahlmaxima (1650, 1630 cm<sup>-1</sup>) der Amid-I-Bande aufgrund verschiedener dominanter Sekundärstrukturen der beiden Proteine identifiziert werden. Keine Proteinsorption aus der binären Mischung wurde für PEM-6 bei pH = 4,0 (PAC-Außenschicht neutral) und für PEM-5 bei pH = 4,0 (PEI-Außenschicht, LYZ und COA positiv geladen) erhalten. Eine quantitative Faktoranalyse der Spektraldaten ergab eine höhere Selektivität für PEM-5 im Vergleich zu PEM-6. AFM-Daten und die Modellierung der ATR-FTIR-Daten legten nahe, dass die gebundenen Proteine sich vorzugsweise im Außenbereich und in geringere Maße in der Volumenphase der PEM befanden [2, 3].

[1] G. Decher: Science 277 (1997), S. 1232-1237

[2] M. Müller, B. Keßler, N. Houbenov, K. Bohata, Z. Pientka, E. Brynda: Biomacromolecules 7 (2006), S. 1285-1294

[3] M. Müller, B. Keßler, W. Ouyang: Z. Phys. Chem. 221 (2007), S. 127-138

## Neuartige Polyelektrolytkomplexe mit maßgeschneiderter hydrophil-hydrophob-Balance

### Keywords

polyelectrolyte complexes  
surfactants  
dynamic surface tension

### Bearbeiter

G. Petzold  
V. Dutschk  
S. Schwarz  
M. Mende

### Förderer

Sächsisches Ministerium für  
Wissenschaft und Kunst  
Deutscher Akademischer  
Austauschdienst

### Kooperation

Dr. R. Miller,  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und  
Grenzflächenforschung Golm  
Prof. A. Laschewski,  
Fraunhofer-Institut für Angewandte  
Polymerforschung

### Gastwissenschaftler

O. Korotkikh,  
Universität St. Petersburg,  
Russland,  
M. Mihai,  
Institutul de Chimie Macromolecu-  
lara 'Petru Poni', Iasi, Rumänien

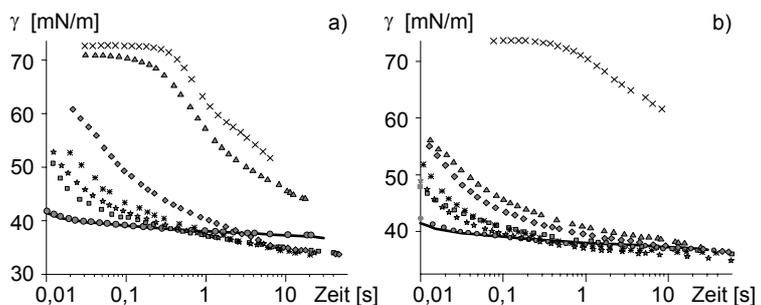
Die elektrostatische Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte kann zur Bildung stabiler Polyelektrolytkomplexdispersionen mit definierten Eigenschaften wie Ladung und Partikelgröße genutzt werden [1]. Ersetzt man eine dieser Komponenten durch ein Tensid, so gewinnen neben den elektrostatischen auch die hydrophoben Wechselwirkungen verstärkt an Bedeutung, bedingt durch den hydrophoben Molekülanteil im Tensid. Aber auch in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ladungen der Komponenten ( $n^-/n^+$ ) können Komplexe sowohl mit überwiegend hydrophilen als auch mit hydrophoben Anteilen gebildet werden. Solche Polymer-Tensid-Wechselwirkungen in wässriger Lösung wurden bisher hauptsächlich mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und der Polyelektrolyttitration untersucht. Durch Messung der dynamischen Oberflächenspannung mit dem Blasendrucktensiometer BPA-1P (Sinterface Technologies, Berlin) wurde bewiesen, dass auch die Oberflächenaktivität und damit das Benetzungsverhalten der Komplexdispersionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Dispersion stark variiert. Die Abb. zeigt am Beispiel der Wechselwirkung des kationischen Tensids Quartolan (Dodecylamidoethylmethylbenzylammoniumchlorid) mit zwei Maleinsäure-Copolymeren (MSA) ähnlicher Struktur, aber verschiedener Hydrophobie, dass

- die Wechselwirkungen zur Bildung von Komplexen mit hoher Oberflächenaktivität (größer als die der reinen Tenside) führen können,
- die Oberflächenaktivität der Komplexe über das Mischungsverhältnis in einem breiten Bereich steuerbar ist und
- die Oberflächenaktivität auch durch die Hydrophobie des Polyanions beeinflusst wird [2].

Komplexe mit Überschuss an Tensid (z.B.  $n^-/n^+ = 0,5$ ) sind kationisch und sehr oberflächenaktiv. Negativ geladene Komplexe (Überschuss an Polyanion) werden erst nach längeren Zeiten ( $t \gg 10s$ ) an der Grenzfläche Wasser/Luft adsorbiert.

Aufgrund des vielfältigen Eigenschaftsspektrums und der einfachen Herstellungsweise bieten Polymer-Tensid-Komplexe ein breites Anwendungspotenzial.

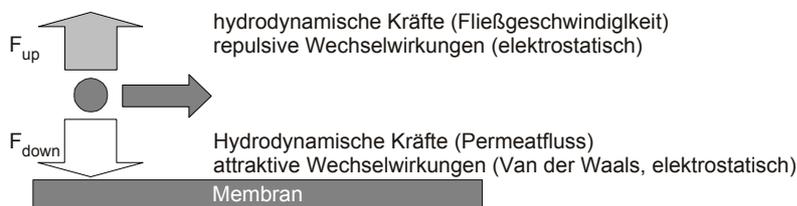
*Komplexe aus dem kationischen Tensid Quartolan und MSA-Copolymeren; Einfluss von Menge und Art des Polyanions auf die dynamische Oberflächenspannung  $\gamma$ ; a) Polyanion Poly(propen-co-maleinsäure); b) Polyanion Poly( $\alpha$ -methylstyren-co-maleinsäure)  
— Tensid, ●  $n^-/n^+ = 0,25$ ; ■  $n^-/n^+ = 0,5$ ; ★  $n^-/n^+ = 0,6$ ; \*  $n^-/n^+ = 0,7$ ; ◆  $n^-/n^+ = 0,8$ ; ▲  $n^-/n^+ = 0,9$ ; ×  $n^-/n^+ = 1,4$*



- [1] M. Mende, H.M. Buchhammer, S. Schwarz, G. Petzold, W. Jaeger: Macromol. Symp. 211 (2004), S. 121-133  
[2] G. Petzold, V. Dutschk, M. Mende, R. Miller: Interaction of cationic surfactant and anionic polyelectrolytes.– Coll. Surf. A (2007), eingereicht

## Einfluss der Membranmodifizierung auf den *Critical flux*

Das *Fouling* stellt ein großes Problem für den Einsatz von Membranen in den vielfältigsten Trennprozessen dar, da es die Leistungsfähigkeit der Membranen in kurzer Zeit deutlich herabsetzt. Zur Minderung des *Fouling*s werden zahlreiche, meist verfahrenstechnische Methoden wie Rückspülung oder die Erzeugung einer turbulenten Strömung eingesetzt. Von Field u.a. wurde vor ca. 10 Jahren das Konzept des *Critical flux* eingeführt [1]. Hierin werden die Kräfte, die auf ein Teilchen in der Feedlösung während des Filtrationsvorganges wirken, berücksichtigt. Werden die Filtrationsbedingungen so eingestellt, dass die Auftriebskräfte ( $F_{up}$ ) größer als die Abtriebskräfte ( $F_{down}$ ) sind, so sollte kein *Fouling* durch sich absetzende Feedbestandteile erfolgen (Abb. 1).



### Keywords

membrane modification  
fouling  
critical flux

### Bearbeiter

J. Meier-Haack  
J. Seng  
S. Derenko

Abb. 1:  
Schematische Darstellung der während der Filtration auf einen Feedpartikel wirkenden Kräfte

Zur Ermittlung des *Critical flux* wird in erster Linie die so genannte *Flux-stepping*-Methode herangezogen. Abb. 2a zeigt die Ergebnisse dieser Versuche für eine unmodifizierte Membran während der Filtration einer Proteinlösung. In Abb. 2b ist die Auswertung der Versuche für modifizierte und unmodifizierte Membranen grafisch als Abhängigkeit des Permeatflusses vom transmembranen Druck dargestellt.

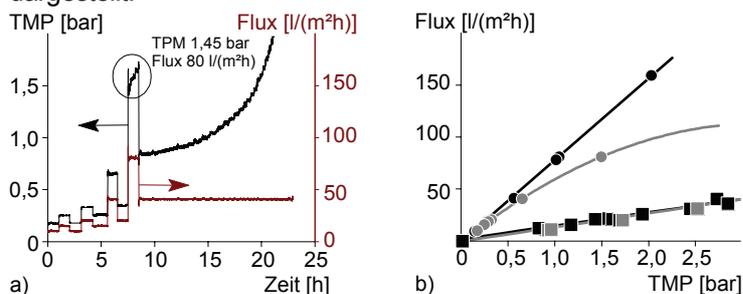


Abb. 2:

a) Zeitliche Änderung von Permeatfluss und transmembranem Druck TMP (Flux-stepping-Versuch)  
b) Grafische Auswertung der Flux-stepping-Versuche für eine unmodifizierte (●) und eine modifizierte (■) Membran  
● ■ Wasser +  $\text{NaHCO}_3$  ( $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  
● ■ Wasser + BSA ( $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) +  $\text{NaHCO}_3$  ( $1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Bei der Filtration der  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowohl durch die unmodifizierte als auch durch die modifizierte Membran (Acrylsäure gepfropft) ergibt sich der erwartete lineare Zusammenhang zwischen Druck und Permeatfluss. Bei der Filtration einer Proteinlösung durch die unmodifizierte Membran zeigt sich jedoch aufgrund von *Fouling* bereits bei geringen Permeatflüssen ( $\geq 20 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten. Aus den Versuchen mit einer pfropfmodifizierten Membran kann ein *Critical flux*  $> 40 \text{ m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  abgeleitet werden. Durch die Modifizierung wird jedoch ein wesentlich höherer transmembraner Druck benötigt, um entsprechend hohe Permeatflüsse zu realisieren.

[1] W.R. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta: J. Membr. Sci. 100 (1995), S. 259-272

## Strahleninitiierte Pfcopolymerisation auf per- und teilfluorierte Polymere

### Keywords

fluoropolymers  
electron-beam irradiation  
cross-linking  
grafting

### Bearbeiter

U. Lappan  
H. Dorschner  
U. Geißler  
S. Uhlmann

Brennstoffzellen gelten als die Schlüsselemente einer künftigen Energieversorgung. Eine wichtige Komponente der Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle, einer bei relativ niedrigen Temperaturen arbeitenden Zelle für mobile Anwendungen, sind die Polymermembranen, deren wichtigste Aufgabe die Protonenleitung und die Gastrennung sind. Als Membranmaterial werden zur Zeit am häufigsten perfluorierte Polymere, die Sulfonsäuregruppen tragen, wie z.B. Nafion<sup>®</sup>, eingesetzt. Weltweit gibt es zahlreiche Forschungsaktivitäten zur Entwicklung von neuen Membranmaterialien mit verbessertem Eigenschaftsprofil.

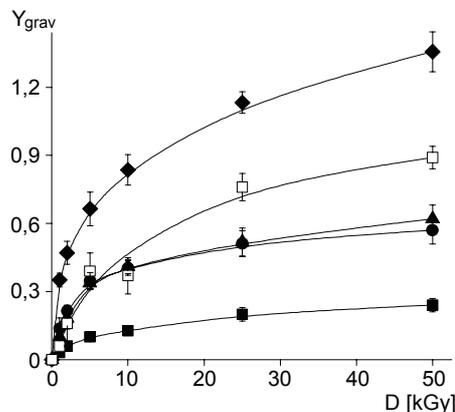
Eine interessante Alternative zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen ist die strahleninitiierte Pfcopolymerisation von Styren auf Fluorpolymere mit anschließender Sulfonierung. Über die Bestrahlungsparameter und die Reaktionsbedingungen können der Pfcopolymerisationsprozess und somit die Membraneigenschaften gesteuert werden. Fluorpolymere werden aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität bevorzugt als Basismaterial gewählt.

Untersucht wurde die Pfcopolymerisation auf perfluorierte (PTFE, FEP, PFA) und teilfluorierte Polymere (ETFE). Es war zu prüfen, ob sich eine strahlenchemische Modifizierung des Ausgangsmaterials [1] hinsichtlich des nachfolgenden Pfcopolymerisationsprozesses positiv auswirkt.

Die Abbildung zeigt den Pfcopolymerisationsgrad  $Y_{\text{grav}}$  in Abhängigkeit von der Pfcopolymerisationsdosis  $D$  für unterschiedliche Ausgangsmaterialien. Das Rückgratpolymer bestimmt maßgeblich den erzielbaren Pfcopolymerisationsgrad. Die Initiierung der Pfcopolymerisation ist bereits mit kleinen Bestrahlungsdosen möglich. Eine strahlenchemische Modifizierung führt beim PTFE zu einer deutlichen Erhöhung des Pfcopolymerisationsgrades [2]. Ähnliche Resultate wurden für die perfluorierten Copolymeren erreicht. Der hohe Pfcopolymerisationsgrad beim ETFE konnte durch die Modifizierung nicht weiter gesteigert werden. Des Weiteren zeigte sich, dass die thermische Stabilität der reaktiven Gruppen/Radikale vom Pfcopolymerisationssubstrat abhängt, woraus Schlussfolgerungen für die Durchführung des mehrstufigen Modifizierungsprozesses gezogen wurden.

Pfcopolymerisationsgrad  $Y_{\text{grav}}$  für die strahleninitiierte Pfcopolymerisation von Styren auf Fluorpolymere in Abhängigkeit von der Pfcopolymerisationsdosis  $D$ :

Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) (■),  
Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP) (●),  
Poly(tetrafluorethylen-co-perfluorpropylvinylether) (PFA) (▲),  
Poly(tetrafluorethylen-co-ethylen) (ETFE) (◆) und modifiziertes PTFE (□) (Modifizierung: Bestrahlung bei 385 °C unter N<sub>2</sub> mit Dosis von 500 kGy)



[1] U. Lappan, U. Geißler, U. Scheler: Macromol. Mater. Eng. 291 (2006), S. 937-943

[2] U. Lappan, U. Geißler, S. Uhlmann: Nucl. Instr. Meth. B236 (2005), S. 413-419